

⑫ 公開特許公報(A)

平1-165610

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月29日

C 08 F 220/26
2/00
6/10
220/26
299/021 0 1
MCT
MFR
MML
MRS
1 0 1
CEY7224-4J
7311-4J
8620-4J
7445-4J

C 08 J 5/18

8720-4F 審査請求 未請求 請求項の数 23 (全16頁)

⑮ 発明の名称 超吸収性重合体組成物

⑯ 特 願 昭63-284821

⑰ 出 願 昭63(1988)11月10日

優先権主張 ⑱ 1987年11月17日 ⑲ 米国(US) ⑳ 121567

㉑ 発 明 者 チングージェン チャ アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 シヤルフオント、フ
ング アーラー ドライブ 16

㉒ 発 明 者 ウオルター デユウイ アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 サザンプトン、チャ
ットーチビル ロード 1212

㉓ 出 願 人 ローム アンド ハー アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデルフィア、イン
ス カンパニー デイペンデンス モール ウェスト (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 浅村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

超吸収性重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水性流体を吸収し、保持するための超吸収性重合体組成物において、アクリル酸及びアクリル酸の水溶性塩から選択された少なくとも一種類の第一親水性単量体と、少なくとも一種類の第二親水性単量体で、その少なくとも一種類の第二親水性単量体が存在しないと重合が開始された後、短時間で起きる反応混合物の相分離の程度を少なくとも減少させるのに有効な量の少なくとも一種類の第二親水性単量体とを含む単量体から重合された実質的に水不溶性の共重合体からなる超吸収性重合体組成物。

(2) 第二親水性単量体がβ-アクリルオキシプロピオン酸、β-アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩、2-ヒドロキシエチル メタクリレート、(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル(メタ)アクリレート、(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)

アルコキシ(C₁-C₄)アルキル(メタ)アクリレート、H₂O(C₂H₅CH₂O)_nHのモノ(メタ)アクリレートエステル(式中、nは2～約10の正の整数)及びCH₃O(C₂H₅CH₂O)_xHの(メタ)アクリレートエステル(式中、xは2～約10の正の整数)から選択される請求項1に記載の超吸収性重合体組成物。

(3) アクリル酸の水溶性塩及びβ-アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩を含む水溶性単量体中で重合することにより製造された水溶性重合体からなり、然も前記β-アクリルオキシプロピオン酸の塩が単量体の少なくとも2重量%であり、前記水溶液のpHがアクリル酸及びβ-アクリルオキシプロピオン酸の遊離の酸の形のものを実質的に含まないように調節される請求項1に記載の超吸収性重合体組成物。

(4) 水溶性共重合体が、少なくとも一種類のアクリル酸の水溶性塩、少なくとも5重量%のβ-アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩、及び少なくとも二つの重合可能エチレン系不飽和基を含

ひ架橋性単量体を含む単量体から重合される請求項2に記載の超吸収性重合体組成物。

(5) 少なくとも一種類のアクリル酸の塩がアクリル酸ナトリウムであり、 β -アクリルオキシプロピオン酸の塩が β -アクリルオキシプロピオン酸ナトリウムである請求項4に記載の超吸収性重合体組成物。

(6) 架橋性単量体がポリエチレングリコールジメタクリレートである請求項4に記載の超吸収性重合体組成物。

(7) 第二親水性単量体が、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート及び2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレートから選択される請求項2に記載の超吸収性重合体組成物。

(8) 第二親水性単量体が約90の平均分子量を有するポリエチレングリコールのモノメタクリレートエステルである請求項2に記載の超吸収性重合体組成物。

(9) 第二親水性単量体が相分離を防ぐのに有

ト、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ のモノ(メタ)アクリレートエステル(式中、 n は2～約10の正の整数)及び $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ の(メタ)アクリレートエステル(式中、 x は2～約10の正の整数)から選択される請求項10に記載の方法。

(12) 単量体混合物が少なくとも一種類のアクリル酸の水溶性塩及び β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩を含み、然も前記 β -アクリルオキシプロピオン酸の塩が前記単量体混合物の少なくとも5重量%であり、前記単量体混合物が水性溶液中で重合され、前記水性溶液のpHがアクリル酸及び β -アクリルオキシプロピオン酸の遊離の酸の形のものを実質的に含まないように調節される請求項4に記載の方法。

(13) 単量体混合物が、少なくとも一種類のアクリル酸の水溶性塩、少なくとも5重量%の β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩、及び少なくとも二つの重合可能なエチレン系不飽和基を有する架橋性単量体を含む請求項11に記載の方法。

効な量で存在する請求項2に記載の超吸収性重合体組成物。

(10) 水性流体を吸収し、保持するための超吸収性重合体組成物の製造方法において、

(a) アクリル酸及びアクリル酸の水溶性塩から選択された少なくとも一種類の第一親水性単量体、及び少なくとも一種類の第二親水性単量体で、その少なくとも一種類の第二親水性単量体が存在しないと重合が開始された後、短時間で起きる反応混合物の相分離の程度を少なくとも減少させるのに有効な量の少なくとも一種類の第二親水性単量体を含む単量体混合物を調製し、

(b) 前記単量体混合物を重合することからなる超吸収性重合体組成物の製造方法。

(11) 第二親水性単量体が β -アクリルオキシプロピオン酸、 β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、 (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルキル(メタ)アクリレート、 (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルキル(メタ)アクリレー

(14) 少なくとも一種類のアクリル酸の塩がアクリル酸ナトリウムであり、 β -アクリルオキシプロピオン酸の塩が β -アクリルオキシプロピオン酸ナトリウムである請求項13に記載の方法。

(15) 架橋性単量体がポリエチレングリコールジメタクリレートである請求項13に記載の方法。

(16) 第二親水性単量体が、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート及び2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレートから選択される請求項11に記載の方法。

(17) 第二親水性単量体が約90の平均分子量を有するポリエチレングリコールのモノメタクリレートエステルである請求項11に記載の方法。

(18) 第二親水性単量体が相分離を防ぐのに有効な量で存在する請求項11に記載の方法。

(19) 単量体混合物を加熱された表面上に被覆し、その加熱された表面が前記単量体混合物の温度を上昇させ、それによって単量体を重合し、そして重合された材料を乾燥する請求項11に記載の

方法。

(20) 加熱された表面がベルト乾燥器の加熱されたベルトにより与えられる請求項19に記載の方法。

(21) 加熱された表面が回転ドラム乾燥器の加熱されたドラムにより与えられる請求項19に記載の方法。

(22) 超吸収性重合体組成物を約20重量%未満の水含有量まで乾燥し、前記乾燥された組成物を粉砕することを更に含む請求項11に記載の方法。

(23) 粉末にされた超吸収性重合体組成物を2〜7重量%の範囲の水含有量まで更に乾燥する請求項22に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、一般に、水性流体のための吸収性材料として用いるための重合体組成物、及びそれら組成物の製造方法に関し、特に水溶性アクリル酸塩を含む単量体から製造された改良された超吸収性重合体組成物に関する。

シレート官能基を含む単量体から製造された合成重合体組成物は、商業的に重要な超吸収性材である。合成重合体超吸収性材は、当分野で知られており、例えば、米国特許第4,286,082号(アクリル酸、アルカリ金属アクリル酸塩、及び架橋性モノマーを表面活性化剤の存在下で重合させたもの); 第4,654,039号(酸単量体を低温低濃度重合して高強度ヒドロゲルを形成させたもの); 第4,167,464号[アクリル酸、 $(C_{10}-C_{30})$ アルキル(メタ)アクリレート、及び $(C_{10}-C_{30})$ アルキルアクリレートの光重合された共重合体]; 第4,354,487号(グラフト重合されたポリアクリレート・セルロース繊維複合体); 第4,558,100号[酸化され、架橋された(メタ)アクリロニトリルの単独重合体]; 第4,587,319号(アクリル酸とアリルオリゴサッカライドとの共重合体); 及び第4,612,548号(ポリアクリレート/ポリウレタン相互侵入網目状重合体)に記載されている。超吸収性材は天然重合体材料から製造することもでき、例えば、米国特許第4,483,950号(デキストリン増量澱粉・ポリアク

(従来の技術)

「超吸収性(材)」とは、それ自体の重量に比較して、大量の水又は他の水性流体を吸収し、保持することができる水不溶性材料について用いられている。用語「超吸収性(材)」は、それ自体の重量の少なくとも15倍吸収することができる材料を言及するのに工業的に一般に用いられている。超吸収性材は、種々の使用しておむつ及び生理用品に用いられている。超吸収性材を用いて作られた使用商品は、セルロース繊維の如き慣用的吸収材を用いて作られた同様な製品よりも使い心地が良く、嵩張らず、長持ちするようにすることができる。超吸収性材を含む使用しておむつ及び生理用品は、例えば、米国特許第4,676,784号、第4,673,402号、第4,670,011号及び第4,610,678号に記載されている。超吸収性材は、自由流動性粉末を含めた種々の物理的形態で供給することができる。超吸収性材は、典型的には、ヒドロゲル形成性重合体組成物; 架橋されて不溶性にされた親水性重合体組成物である。アクリル酸ナトリウムの知基カルボキ

リロニトリル グラフト共重合体); 第4,650,716号(非繊維質カルボキシメチルセルロース); 及び第3,935,099号(澱粉・ポリアクリロニトリル)に記載されている。超吸収性重合体に関する米国特許の要約は、米国特許第4,551,191号(第6欄)に与えられている。特開昭58-161412号には、(メタ)アクリル酸及び共重合可能なスルホン酸を含む単量体から重合された水吸収性樹脂が記載されている。

理想的には、超吸収性材は、尿及び他の水性体液によって高度に膨潤することができるが完全に不溶性の材料である。合成重合体超吸収性材を製造する際、不溶性と膨潤性との間に妥協点が求められなければならない。重合体の架橋程度が増大するに従って、重合体組成物の溶解性部分の割合(可溶性分率(soluble fraction))が減少し、重合体組成物の膨潤性と同時に吸収材としての能力も減少する。従って、合成重合体超吸収性材は、典型的にはそれらを不溶性にするため僅かにしか架橋されておらず、比較的大きな可溶性分率を有す

る。

高い吸収能力を維持するため重合体を僅かにしか架橋せずに、可溶性分率を減少させるため多くの方法が示唆されてきた。例えば、米国特許第4,473,889号には、重合媒体に開始剤を徐々に添加することにより開始剤濃度を最小にすることが記載されている。米国特許第4,654,039号では、酸性単量体をそれらの中和されていない遊離酸の形で比較的低い重合温度で、比較的低い単量体濃度で重合することを推奨している。

重合体は種々の手段により架橋することができる。例えば、架橋は重合中、共重合可能なビニル多官能性モノマーを配合することによって起こすか、又は重合の後で、個々の重合体分子に懸垂したカルボキシル基と適当な多官能性架橋剤との反応により起こすことができる。米国特許第4,286,082号によれば、超吸収性材は、可溶性アクリル酸塩の形へ少なくとも50%中和されたアクリル酸を重合することにより、製造することができる。

ろう。溶解した重合体は、皮膚へ拡散することさえあり、そこで刺激を起こすことがある。逆に、可溶性分率が低過ぎる時、多くの鎖が過度に架橋されていることになり、膨潤性及びそれに相当する吸収容量が小さくなるであろう。

超吸収性材がカルボキシレート官能性超吸収性材の如き高分子電解質である場合、それらの吸収容量は吸収される水性流体のイオン強度(ionic strength)に依存する。種々の溶解した塩を1重量%位含有する尿及び血液の如き流体の吸収は、電解質を含まない水の吸収より実質的に低い。

高分子電解質型の超吸収性材は、最も効率的な市販材料である。それらは、アクリル酸の水溶液を水酸化ナトリウムの如きアルカリ金属塩基で少なくとも部分的に中和し、そして次にそのアクリレート単量体を重合することにより製造される。しかし、重合される前のアクリル酸の中和程度は、望ましくない妥協点を与える。

第一に方法の考察から、酸単量体の完全な中和は、相分離がこれらの条件で重合する間に起き易

重合体超吸収性材の膨潤する能力は、重合体の平均分子量(架橋されていない組成物を仮定する)と架橋密度の両方の関数である。大きな平均分子量は、適用された圧力に対し吸収された水性流体を維持する能力に関係している。超吸収性材は、一般に特定の時間内で吸収された流体の量(容量)及び、一度びそれらが膨潤し適用された圧力の下に置かれた時、維持される容量(保持)によって特徴づけられる。大きな平均分子量は重合条件を最適にすることにより達成される。理想的には各重合体鎖は不溶性を確実に与える最小の架橋数によって結合されるべきであるが、実際には一つの鎖当たりの架橋数に分布が現れ、依然としてかなりの割合の非架橋鎖が存在しながら最大の膨潤度が得られる。この可溶性分率があまりにも高いと、重合体組成物の実質的な部分が溶解し、重合体溶液を形成し、希望の吸収には関与しなくなるであろう。重合体溶液は水又は体液に比較して高い粘度を有するので、それが存在すると超吸収性材を含む吸収性構造体による吸い上げを遅くするのであ

いので、ある方法では望ましくないことが示唆されている。相分離は、用いられた特定の方法により、一貫しない製造工程で起き、規格に合わなくなり、多くの付随する問題を起こすことがある。従って、酸単量体の部分的な中和しか含まないようにすることが、慎重な方法になるであろう。

一方、重合生成物は固体へ乾燥され、粉砕されるのが典型的である。重合体中に残留するアクリル酸は、ヒドルゲルを加熱した時蒸発する傾向がある。更に、重合されたアクリル酸は、生成物を乾燥するのに用いられた上昇させた温度で分解する傾向がある。アクリル酸は度々毒性を持っているので、揮発した単量体の拡散防止、収集及び処置のために付加的な高価な設備をその方法で用いることが望まれている。

更に、重合体組成物中のカルボン酸残留物を中和することは、生成物がヒドルゲルなので必ずしも実際的ではない。重合後の中和は付加的な資本のいる設備を必要とし、処理時間を長くし、超吸収性生成物のコストを上昇させる。これらの考察

から、酸単量体は重合前に実質的に完全に中和することが推奨される。

ポリアクリレート型超吸収性材の実質的な商業的重要性を考えると、従来の方法の欠点及び妥協点を回避し、相分離を最小にし、乾燥工程の毒性ガス状副生成物を収集し保持するための、或は重合後の中和のための付加的設備を必要とすることなく、高品質の超吸収性材の経済的な製造を可能にするポリアクリレート型超吸収性材を製造する方法に対する要求が依然として存在する。

〔本発明の要約〕

本発明は、新規な超吸収性重合体組成物及びその組成物の製造方法を与える。超吸収性重合体組成物は、アクリル酸及びアクリル酸の水溶性塩から選択された少なくとも一種類の第一親水性単量体、及び少なくとも一種類の第二親水性単量体で、それがないと重合が開始された後、短時間で観察されるであろう反応混合物の相分離を少なくとも減少させ、好ましくはそれを防止するのに有効な量の少なくとも一種類の第二親水性単量体を含む

エステルから選択される。 β -アクリルオキシプロピオン酸ナトリウムが特に好ましい。 β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩が第二親水性単量体として用いられる場合、第二親水性単量体は、全単量体の少なくとも2重量%を占めるのが好ましく、一層好ましくは少なくとも5重量%を占める。

一般に、第一及び第二親水性単量体は水に溶解し、単量体水溶液を形成することができる。単量体の非イオン化遊離酸の形のもの、アクリル酸及び β -アクリルオキシプロピオン酸は、pHを調節することにより、単量体水溶液から実質的に除かれているのが好ましい。重合体材料の実質的な不溶解性は、少なくとも二つの共重合可能なエチレン系不飽和基を含む単量体の如き共重合可能な架橋性単量体を含むことにより達成することができる。例えば、ポリエチレングリコールジメタクリレートを用いることができる。

本発明の超吸収性重合体組成物の製造方法は、
(a) アクリル酸及びアクリル酸の水溶性塩から

単量体から重合された実質的に水に不溶性のヒドロゲル形成性共重合体からなる。好ましくは、前記少なくとも一種類の第二親水性単量体は、 β -アクリルオキシプロピオン酸(AOPA)、 β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、 (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルキル(メタ)アクリレート、 (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルキル(メタ)アクリレート、

$HO(CH_2CH_2O)_nH$ のモノ(メタ)アクリレートエステル(式中、 n は2～約10の正の整数)及び $CH_3O(CH_2CH_2O)_xH$ の(メタ)アクリレートエステル(式中、 x は2～約10の正の整数)から選択される。第二親水性単量体は、一層好ましくは β -アクリルオキシプロピオン酸、 β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート及び約90の平均分子量を有するポリエチレングリコールのモノメタクリレート

選択された少なくとも一種類の親水性単量体、及び少なくとも一種類の第二親水性単量体で、それがないと重合が開始された後、短時間で観察されるであろう反応混合物の相分離を少なくとも減少させ、好ましくはそれを防止するのに有効な量の少なくとも一種類の第二親水性単量体を含む単量体混合物を調製し、(b) 前記単量体混合物を重合することからなる。好ましくは、少なくとも一種類の第二親水性単量体は、 β -アクリルオキシプロピオン酸(AOPA)、 β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、 (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルキル(メタ)アクリレート、 (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルキル(メタ)アクリレート、 $HO(CH_2CH_2O)_nH$ のモノ(メタ)アクリレートエステル(式中、 n は2～約10の正の整数)及び $CH_3O(CH_2CH_2O)_xH$ の(メタ)アクリレートエステル(式中、 x は2～約10の正の整数)から選択される。

好ましくは上述の如く、単量体混合物のpHを

調節して存在する酸性単量体の非イオン化遊離酸の形のもを実質的に排除するようにする。親水性単量体は、水に溶解又は分散させて、単量体水溶液又は分散物を形成することができる。この水溶液又は水性分散物を、ベルト乾燥機のベルト、又は回転円筒乾燥器の内側表面の如き加熱された表面上に被覆することができる。その加熱された表面は単量体水溶液の温度を上昇させ、それによって単量体を重合し、重合された材料を乾燥する働きをする。超吸収性重合体組成物は約20重量%より少ない水含有量へ乾燥し、粉碎して粒状粉末を形成するのが好ましい。もし必要なら、この粉末を更に乾燥し、約2~7重量%の範囲の水含有量を有する粒状超吸収性重合体組成物を与えるのが好ましい。

本発明の方法を用いる場合、ポリアクリレート型超吸収性材を、実質的に中和された酸単量体を用いて製造することができ、かなりの量のアクリル酸単量体の如き望ましくないガス状副生成物が、乾燥中遊離されることはない。更に重合後の中和

酸ナトリウム及びアクリル酸カリウムの如きアクリル酸の水溶性塩から選択される。好ましくは第一酸単量体の少なくとも約80重量%は、水溶性塩の形になっている。しかし、実質的に全ての第一親水性単量体が水溶性塩の形になっているのが特に好ましい。

第二親水性単量体は、 β -アクリルオキシプロピオン酸、 β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩(β -アクリルオキシプロピオン酸のアルカリ金属、アンモニウム及び低級アルキル第四級アミン塩の如きもの)2-ヒドロキシエチル、メタクリレート、 (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルキル及び (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルコキシ (C_1-C_4) アルキルアクリレート及びメタクリレート、 $CH_3O(CH_2CH_2O)_xH$ の(メタ)アクリレートエステル(式中、 x は2~約10の正の整数)、及び $HO(CH_2CH_2O)_nH$ のアクリレート及びメタクリレートモノエステル(式中、 n は2~約10の正の整数)から選択されるのが好ましい。好ましい第二親水性単量体には、 β -アクリルオキ

シプロピオン酸の水溶性塩、2-ヒドロキシエチル、メタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、アクリレート、2-メトキシエチル、アクリレート及び、約90の平均分子量を有するポリエチレングリコールのモノメタクリレート、エステルが含まれる。例えば、 β -アクリルオキシプロピオン酸ナトリウム、 β -アクリルオキシプロピオン酸カリウム及びジエチレングリコールモノメタクリレートを用いることができる。第二親水性単量体がカルボキシル官能性単量体である場合、第二親水性単量体の少なくとも約60重量%が水溶性塩の形になっているのが好ましく、実質的に全ての第二親水性単量体が水溶性塩の形になっているのがこの場合特に好ましい。第二親水性単量体は効果的な量で用いるものとする。

更に、本発明の超吸収性重合体組成物は、従来の組成物と比較して水性流体の吸収に対し、優れた能力を示すことが思いがけず見出された。この予期せざる優れた性質により、従来の製品より一層効果的で心地よく、長持ちのする使用しておむつ、生理用品等の設計及び製造が可能になっている。

(詳細な記述)

本発明の超吸収性重合体組成物は、第一親水性単量体及び少なくとも一種類の第二親水性単量体の両方を含む単量体を重合することによって製造される。第一親水性単量体は、アクリル酸及び、アクリル酸のアルカリ金属塩、例えば、アクリル

シプロピオン酸の水溶性塩、2-ヒドロキシエチル、メタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、アクリレート、2-メトキシエチル、アクリレート及び、約90の平均分子量を有するポリエチレングリコールのモノメタクリレート、エステルが含まれる。例えば、 β -アクリルオキシプロピオン酸ナトリウム、 β -アクリルオキシプロピオン酸カリウム及びジエチレングリコールモノメタクリレートを用いることができる。第二親水性単量体がカルボキシル官能性単量体である場合、第二親水性単量体の少なくとも約60重量%が水溶性塩の形になっているのが好ましく、実質的に全ての第二親水性単量体が水溶性塩の形になっているのがこの場合特に好ましい。第二親水性単量体は効果的な量で用いるものとする。

第一及び第二親水性単量体を水性媒体に溶解し、単量体水溶液を形成し、次に慣用的な溶液重合法により共重合させることができる。もし望むなら、非イオン化型の親水性単量体、例えば、アクリル酸及び β -アクリルオキシプロピオン酸を水性媒

体に溶解し、次に水酸化ナトリウムの濃厚水溶液如き塩基の添加により希望の程度まで中和することができる。別法として、アクリル酸及びβ-アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩を水性媒体に直接溶解することができる。どの場合でも、アルカリ金属塩基の水溶液を添加するなどして、実質的に全てのカルボン酸官能性単量体が陰イオン物質の形になっているように酸塩基平衡を移行させるように重合体水溶液のpHを調節するのが好ましい。

この明細書及び特許請求の範囲で用いられる「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート エステル及びメタクリレート エステルの両方を指すものとする。同様に「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を指す。

バッチ重合法を用いることができる。重合を開始させる前に全ての反応物を重合媒体へ添加する一括法が好ましい。しかし、連続重合法、一段及び多段バッチ重合法、逆懸濁重合法及び重合媒体に反応物を徐々に加える方法の如き他の慣用的重

特許第3,085,048号及び第4,317,928号に記載されているように、アクリル酸蒸留残液から回収することができる。アクリル酸の前端・後端オリゴマーを比較的多く含有する傾向があるβ-アクリルオキシプロピオン酸の粗製留分を用いることもできる。β-アクリルオキシプロピオン酸、β-アクリルオキシプロピオン酸の一種類以上の可溶性塩、2-ヒドロキシエチル メタクリレート、一種類以上の(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル(メタ)アクリレート、一種類以上の(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル(メタ)アクリレート、一種類以上のHO(CH₂CH₂O)_nHのモノ(メタ)アクリレート エステル(式中、nは1～約10の正の整数)、又はこれら物質の二種類以上の混合物が含まれる第二親水性単量体は、それがないと重合開始後短時間で観察される相分離を防ぐのに有効な量を占める。この相分離は、アクリル酸ナトリウムの如き可溶性アクリル酸塩の単独重合で観察され、短吸収性能 性の低下を伴う。第二親水性単量体が

合法を用いることもできる。

商業的等級のアクリル酸を本発明の方法で用いることができる。商業的等級のアクリル酸の性質は、例えばL.S.ラスキン(Laskin)による「ビニル及びジエン単量体、第1部」(Vinyl and Diene Monomers, Part 1)(E.C.レオナルド編集、ニューヨーク、ウィリー・インターサイエンス出版、1970年)第105～203頁に一般的に記述されている。商業的等級のアクリル酸は、上記文獻の第189頁によると、自然に形成された1～1.5重量%位の少量のβ-アクリルオキシプロピオン酸を一級に含んでいる。しかしこの水準のβ-アクリルオキシプロピオンでは、本発明の方法には効果がなく、本発明の方法で用いられる単量体混合物には、更に第二親水性単量体を含有させなければならない。

β-アクリルオキシプロピオン酸は、ミカエル付加反応によりアクリル酸中で自然に形成されるアクリル酸の前端・後端二量体である。商業的等級のアクリル酸中の不純物として屢々低水準で存在するβ-アクリルオキシプロピオン酸は、米国

β-アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩又はβ-アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩の混合物である場合、第二親水性単量体が全単量体の少なくとも約2重量%を占めるのが好ましい。特にこの場合には、第二親水性単量体は、全単量体の少なくとも5重量%を占める。

特定の理論又は説明に拘束されるものではないが、本発明の重合体組成物の吸収能力に関して観察される重要な改良は、本発明の方法を用いた場合、相分離が、重合の初期段階中又は重合中の他の時間中に目では観察されないと言う事実に伴われていると現在考えられている。この挙動は、例えば、初期相分離が重合開始後に観察されるアクリル酸ナトリウムの単独重合中に観察される挙動とは対照的なものである。

初期相分離を希望どおりに起きなくするために、少なくとも十分な第二親水性単量体を用いなければならない。さもないとその相分離が観察されるであろう。初期相分離は、水酸化ナトリウムで実質的に完全に中和されたアクリル酸の如き高度に

中和された酸性単量体が用いられた場合に観察される。対照的に約50%の如き中程度以下の低い中和度では、初期相分離は観察されない。

初期相分離を起こさないようにするのに有効な量より多くの量で第二親水性単量体を用いても、ヒドロゲルの吸収容量を更に改良するようには見えない。 β -アクリルオキシプロピオン酸の水溶性塩を用いて製造された超吸収性組成物の場合には、第二親水性単量体の割合を全単量体の約5~20重量%の範囲で変えても吸収容量に殆んど顕著な差は観察されない。一般に、高水準の第二親水性単量体は好ましくない。何故なら超吸収性重合体組成物の単位重量当たりの吸収容量が低下するからである。例えば、 β -アクリルオキシプロピオネート(式量=143)をアクリレート(式量71)の代わりに用いた場合、単位重量当たりのカルボン酸陰イオンの数が減少する。単位重量当たりのカルボン酸陰イオンの同様ではあるが一層急激な減少が、2-メトキシエチル アクリレートの如き非イオン化性第二親水性単量体を高水準で用いた

量体単位重量当たりのカルボン酸陰イオンの数が精製された材料(平均分子量が低い)の場合の方が大きくなるからである。

第一及び第二親水性単量体の他に、本発明の超吸収性重合体組成物を形成させるため重合される単量体は、少量、例えば約10重量%までの他の共重合可能なエチレン系不飽和単量体、特に水溶液中で少なくとも幾らかの溶解度を有する単量体を含むことができる。しかし、重合体組成物が重合される単量体中に他のエチレン系不飽和単量体を含有させることは、一般に好ましくない。何故なら重合体組成物の単位重量当たりのカルボン酸基の数、それに付随する吸収容量が、一般にそのような他の単量体が水溶性アクリル酸塩の代わりに用いられると低下するからである。しかし、そのような付加的単量体を用いられる場合、親水性である付加的モノエチレン系不飽和単量体が好ましく、特に第二親水性単量体として有効でない親水性モノエチレン系不飽和単量体が好ましい。

親水性モノエチレン系不飽和単量体の例には、

に起きる。

β -アクリルオキシプロピオン酸の精製及び粗製製品の両方共用いることができる。しかし、プロピレン又はアクロレインからアクリル酸を合成して得られた蒸留残液から得られるような粗製製品は、トリマー及びテトラマーの如きアクリル酸の高次のオリゴマーを実質的量で含んでいる。例えば、 β -アクリルオキシプロピオン酸の粗製製品は、約50重量%の二量体(即ち β -アクリルオキシプロピオン酸)及び約50重量%の一層高次のアクリル酸オリゴマーを含むことがある。粗製製品を蒸留して製造された β -アクリルオキシプロピオン酸の精製製品は、約90重量%の β -アクリルオキシプロピオン酸、1~2重量%のアクリル酸、及び8~9重量%のアクリル酸トリマー(即ち ϵ -アクリルオキシ-n-ペンタン酸)を含有することがある。精製 β -アクリルオキシプロピオン酸が、その精製材料を用いて製造された超吸収性重合体組成物の吸収容量が、粗製材料を用いて製造されたものよりも大きくなる点で好ましい。何故なら単

メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、 α -クロロアクリル酸、 α -フェニルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、コハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸及び対応する水溶性塩、例えば、メタクリル酸ナトリウム、マレイン酸二カリウム、フマル酸水素ナトリウム等の如き他のカルボキシル官能性単量体；無水マレイン酸の如き無水カルボキシル官能性単量体、スルホン酸官能性単量体の如き他の酸官能性単量体、例えば、2-アクリル-アミド-2-メチルプロパン スルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシプロパン スルホン酸、スルホプロピル メタクリレート及びスルホエチル アクリレート及び対応する水溶性塩；ビニル スルホン酸自体、スチレン スルホン酸及びビニルトルエン スルホン酸の如き他のビニル スルホン酸；及びホスホエチル メタクリレートの如きホスホン酸官能性単量体；水溶性ポリエーテルのアクリレート及びメタクリレート エステル；及び酸化プロピレン及び酸

化エチレンの、ブロック共重合体を含めた共重合体の水溶性アクリレート及びメタクリレート エステル； 3-ヒドロキシプロピル アクリレート及び2-ヒドロキシエチル アクリレートを含めたヒドロキシアルキル アクリレート及びメタクリレート； 米国特許第4,587,319号に記載のアリル オリゴサッカライドの如き天然生成物の共重合可能溶媒；等が含まれる。特定の親水性単量体が第二親水性単量体として有効であるかどうかは、用いられる特定の工程条件に依存し、ありきたりの実験で決定することができる。

第一及び第二親水性単量体と共に共重合することができる他のエチレン系不飽和単量体には、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルアクリレートの如きエチレン系不飽和カルボン酸の低級アルキルエステルが含まれる。これらは、全単量体の0重量%から水性重合媒体に溶解する最大量までの量にすることができる。可溶化するため、表

できるポリエチレン系不飽和単量体の例には、ジアクリレート及びジメタクリレート、例えば、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールの如きアルケンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート及びジアクリレート、エチレングリコール ジアクリレート、エチレングリコール ジメタクリレート、プロピレングリコール ジメタクリレート、ジエチレングリコール ジアクリレート、ジエチレングリコール ジメタクリレート、テトラエチレングリコール ジメタクリレート、テトラエチレングリコール ジアクリレート、トリメチロールプロパン トリアクリレート、トリメチロールプロパン トリメタクリレート、テトラエリトリール ジアクリレート、テトラエリトリール テトラメタクリレート、ペンタエリトリール トリメタクリレート、アリルメタクリレート及びアリルアクリレート； トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルアミン、ジアリル

面活性化剤を必要とするかも知れないような高い水準は、好ましくない。

モノエチレン系不飽和単量体の他に、本発明の組成物を形成させるために重合される単量体には、重合生成物を架橋し、不溶化してヒドロゲルを形成するための少なくとも一種類のポリエチレン系不飽和共重合可能単量体が含まれる。ゲルを形成するのに必要なポリエチレン系不飽和単量体の量は、単量体に対する開始剤の比、多官能性単量体の官能性、単量体の反応比、及び重合分野で知られているような他の因子の如き多くの因子に依存する。

好ましくはポリエチレン系不飽和単量体の量及び種類は、超吸収性重合体組成物の水吸収容量及び保持能力を同時に最大にするように選択される。ポリエチレン系不飽和単量体は、単量体水溶液に可溶性であるのが好ましい。しかし、もし必要なら、非イオン性表面活性剤の如き可溶化剤を、米国特許第4,288,082号に記載されているような重合媒体に添加することができる。用いることが

アクリルアミド、ジアリルメタクリレート、ジアリルエーテル、ジアリルメチルエーテル、及びジアリルサッカライドの如きポリアリルサッカライドの如きポリアリル化合物； N,N'-メチレンビス アクリルアミド及びN,N'-メチレンビス メタクリレートの如きポリアクリルアミド； 及びジビニルベンゼン及びジビニルトルエンの如き他のポリビニル架橋剤が含まれる。現在好ましいポリエチレン系不飽和モノマーは、ポリ(エチレングリコール)について約600の数平均分子量を有するポリ(エチレングリコール)ジメタクリレートである。

ポリエチレン系不飽和単量体は、重合を開始する前に重合媒体へ添加するのが好ましい。しかし、ポリエチレン系不飽和単量体は、重合反応中連続的に添加してもよく、或は開始後、重合媒体へ添加してもよい。好ましい一つの態様として、単量体の約0.02~0.75重量%のポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(ポリエチレングリコールについて $M_n=600$)が好ましく、約0.05~0.20%

が特に好ましい。

少なくとも一種類のポリエチレン系不飽和単量体の共重合による架橋の他に、又は別法として、架橋及び不溶化を、最初にモノエチレン系不飽和単量体を重合し、次にその重合反応で形成された個々の重合体鎖から懸垂しているカルボキシル官能基を、カルボキシル基と反応する少なくとも二つの官能基を有する化合物の如き適当な化学的架橋剤と反応させることにより達成することができる。そのような架橋剤は、当分野でよく知られており、その例には、エチレングリコール ジグリシジルエーテル、プロピルエチレングリコール ジグリシジルエーテル及びジエチレングリコール ジグリシジルエーテルの如きポリエポキシド；エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、及び2-メチル エピクロロヒドリンの如きハロエポキシアルケン；1,3-ジプロモイソプロパノール及び1,3-ジクロロイソプロパノールの如きポリハロアルカノール；及びトリメチロールアロパン トリアロビオネートのトリアジリジン付加

なった鎖中のカルボキシレート基のイオン性架橋の如き他の型の架橋も用いることができる。

重合体を含む溶液又は乾燥重合体それ自体をイオン化輻射線又は高エネルギー粒子に当て、結合開裂による高度に反応性の遊離ラジカルを発生させる如き重合体鎖の他の架橋手段を用いることもできる。

エチレン系不飽和単量体の重合は、慣用的方法によって行なうことができる。水溶液中でのアクリル酸の遊離ラジカル重合は、例えば、R. A. M. トムソンによる「水溶性重合体の化学及び技術」(Chemistry and Technology of Water Soluble Polymers)(C. A. フィンチ(Pinch)編集、ニューヨーク、プレナム プレス出版、1981年)第53～70頁に概説されている。用いることができる重合開始剤の例には、過酸化水素、過酸化クメン、過酸化ベンゾイル、過酸化カプリリル、過酸化ジ-*t*-ブチル、*t*-ブチル ジペルフルレート、*t*-ブチルペルベンゾエート、可溶性過酢酸及び過炭酸塩、及びアンモニウム又はアルカリ金属(例えば、カ

物(アセト・ケミカル社(Aceto Chemical Co.)から商標名TAZとして販売されている)、トリス(1-アジリジニル)ホスフィンオキシド及び2,4,6-トリシアジリジニル-*s*-トリアジンの如きポリアジリジンが含まれる。

第三の別法は、カルボキシル又はカルボキシレートと反応して他の重合体鎖に懸垂したカルボキシル又はカルボキシレート基と共有架橋を形成することができる官能基を有するモノエチレン系不飽和共重合可能単量体を含むさせることである。そのような単量体の例には、グリシジル メタクリレート、グリシジル アクリレートの如きエポキシ官能性アクリレート及びメタクリレート、及びN-メチロール アクリルアミド及びN-メチロール メタクリルアミドの如きN-メチロール官能性単量体が含まれる。他のジ-及び多官能性架橋剤には、ジエステル化によって重合体鎖を結合するジオール及びポリオール、ジ-及びポリアミン等が含まれる。

亜鉛の弱酸塩の如き多価金属化合物による、異リウム、ナトリウム又はリチウム)過硫酸塩を含めた水溶性開始剤の如き遊離基型重合開始剤が含まれる。開始剤は、単独又は酸化還元系の酸化性成分として用いることができる。その酸化還元系は、L-アスコルビン酸又はアルカリ金属亜硫酸塩、特に、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸カリウム及びメタ亜硫酸水素カリウムの如きヒドロ亜硫酸、次亜硫酸塩又はメタ亜硫酸水素塩、又はホルムアルデヒド スルホキシル酸ナトリウムの如き還元性成分も含んでいる。還元性成分は促進剤として屢々言及されている。触媒、触媒系及び酸化還元系として一般に言及される開始剤及び促進剤は、共重合すべき単量体の重量に基づいて、夫々0.0001%～3%の割合で用いることができる。コバルト、鉄、ニッケル又は銅の塩化物及び硫酸塩の如き活性化剤を少量用いることができる。酸化還元触媒系の例には、*t*-ブチル ヒドロペルオキシド/ホルムアルデヒド スルホキシル酸ナトリウム/Fe(II)、及び過硫酸アンモニウム/亜硫酸水素ナトリウム/ヒドロ亜硫酸ナトリウム/

Fe(II)が含まれる。重合温度は、室温から約90℃にすることができ、従来の如く、用いられる触媒系に対し最適になるようにすることができる。もし望むならば、開始剤は、水性媒体中に溶解し、開始剤からの遊離ラジカル対単量体の比が重合中低い水準に維持されるように単量体混合物へ徐々に添加することができる。

一般に重合条件は、低い可溶性分率を有するわずかに架橋した高分子量の重合体組成物を与えるように選択すべきである。理想的には各重合体鎖は、最適性能のために最小数の架橋によってゲルに結合されるべきである。上述の如く、実際には、統計的架橋分布が存在するので、かなりの割合の未架橋即可溶性重合体鎖が存在する場合に、最大の潤滑性が得られる。40重量%水溶液から調製され、約600,000~1,000,000の推定分子量を有するほぼ100%中和されたアクリレート・ β -アクリルオキシプロピオネート共重合体の場合、潤滑性を最適にする可溶性分率は約0.15~0.3(15~30重量%)である。

・アンド・ハース社の商標名)X-100(オクタルフエノキシ(エチレンオキシ)エタノール)である。用いられる表面活性剤の割合は、用いられる表面活性剤の種類及び超吸収性重合体組成物の意図する最終的用途に依存し、単量体の0~約10重量%の範囲で変えることができる。表面活性剤の水準は、単量体の約0.1~約5重量%であるのが好ましい。トリトンX-100の如き非イオン性表面活性剤を用いた時、単量体の約0.2~1重量%の水準で非イオン性表面活性剤を用いるのが好ましい。

単量体濃度は、溶液中の単量体の溶解度が乾燥中除去しなければならない溶媒水の量を最少にするように高くあるべきである。単量体混合物は、重合を開始する前、有効量のアルカリ金属塩基を添加をするなどして実質的に完全に中和されているのが好ましい。酸単量体を実質的に完全に中和されている場合、重合体組成物、生成物のpHは、約7~8であることは見出だされている。超吸収性重合体組成物を製造するのにアクリル酸を用い

もし望むならば、表面活性剤、水混和性有機共溶媒等の如き添加物を少量重合媒体に用いることができる。単量体相容性を改良するため、特に比較的疎水性の多官能性単量体を用いられた場合、少量の表面活性剤を単量体水溶液に添加することができ、乾燥用表面(ベルト乾燥器又は円筒乾燥器)の濡れを改良し、部分的に乾燥された材料の剥離性を改良するのに役立たせることができる。アルキルサルフェート、アルキルアリアルスルホネート、脂肪酸石鹸、モノグリセリドサルフェート、スルホエーテルエステル及び脂肪族のスルホエーテルN-アルキルアミドの如き陰イオン性表面活性剤を用いることもできる。同様に、アルキルフェノール及びアルキルクレゾールのポリ(アルケンオキシ)アルカノール、脂肪族アルコール及び他のヒドロキシ化合物のポリ(アルケンオキシ)誘導体、カルボキシル化合物、及びカルボン酸アミド及びスルホンアミドの如き非イオン性表面活性剤を用いることもできる。好ましい表面活性剤は、トリトン(Triton)(ローム

た従来法では、重合前に単量体を部分的にしか中和せず、約6~7のpHをもつ超吸収性重合体生成物を与えるのが典型的である。

開始剤を含む水性単量体組成物を、ベルト乾燥器のベルト、単一、二重又は二反回転円筒乾燥器の乾燥用表面に直接適用し、加熱して重合させ、重合されたヒドロゲル組成物を乾燥し、超吸収性材を形成させることができる。例えば、単量体組成物を重合し、約80~175℃の温度で乾燥することができる。用いられた開始剤の割合及び種類、単量体濃度、乾燥用表面に適用された単量体組成物の層の厚さ等は、部分的に乾燥された材料の剥離をよくするため少量の表面活性剤が添加されていてもいなくても、ありきたりの実験によって特定の加熱及び乾燥装置について最適にすることができる。それらの乾燥条件は、米国特許第4,127,944号及び第4,043,944号に記載されているような完全湿润の改良及び粒子凝集の減少を与えるように適用することができる。

単量体を重合し、得られた組成物を乾燥して、

約20重量%より少ない水含有量をもつ固体にした後、その固体をハンマーミルの如き慣用的 碎装置を用いて粉碎することができる。得られた粉末を更に粉碎し、約2〜7重量%の水分含有量を得るようにすることができる。但し、最初の 繰では、水分含有量をこの範囲まで減少させていなかったものと仮定する。得られた超吸収性重合体組成物は、使捨ておむつ、タンポン、失禁用当て物、衛生ナプキン、バンティー裏打ち、ペーパータオル、顔ティッシュペーパー等の如き超吸収性製品を製造するのに用いることができる。別法として超吸収性粉末の特定の粒径範囲のものを、篩分けの如き慣用的手段により選択することができる。

別法として、重合から得られたヒドロゲル超吸収性重合体組成物は、木質パルプ(セルロース)繊維、レーヨン繊維及びポリエステル繊維の如き繊維材料、特に親水性繊維を被覆するのに用いることができる。例えば、米国特許第4,610,678号に記載されている、湿潤配置法を、ヒドロゲル・パルプ繊維混合物の吸収性構造体を作るのに用い、

それに付随して水よりも大きなイオン強度を有するからである。血液及び尿の如き実際の体液で得ることができる結果を代表するものと考えられる合成尿に対するティーバッグの容量は、本発明の超吸収性重合体組成物の場合、1g当たり約30〜約70gの範囲にある。適用圧力0.5psiで、適用圧力下で最少の流体損失(約1〜5g/g)を示す本発明のこれらの超吸収性組成物は、約40〜50g/gの容量を示す。ティーバッグの保持能力は、0.5psiの圧力を5分間適用した後、ヒドロゲルによって保持された流体の量を決定することにより測定することができる。

思いがけないことに、超吸収性重合体組成物が重合される単量体中に第二親水性単量体を含有させると、吸収容量が増大する。約5〜20重量%の第二親水性単量体を含有する単量体を用いて製造した。超吸収性重合体組成物は、ポリアクリレート対照に比較して20重量%程多くまでの容量の増大を示す。

それらを使捨ておむつ等に用いることの他に、

それを今度は使捨ておむつ等の如き吸収性物品に用いることができる。

使捨ておむつ及び衛生商品の如き超吸収性製品に対しては、望ましい膨潤時間は、10分位であり、用途で通過する適用圧力は、約0.5〜1.5psiである。超吸収性重合体組成物の容量及び保持特性は、ティーバッグに少量の超吸収性重合体組成物を封入し、試験用流体中にそのバッグを浸漬することにより測定することができる。超吸収性組成物は、層々粉末の形になっていて、ティーバッグ中で膨潤する。膨潤は、ティーバッグの織物及び超吸収性重合体組成物の固有の膨潤性によって加えられる抵抗によってのみ限定される。

本発明の超吸収性組成物は高分子電解質なので、吸収される液体のイオン強度にそれらの容量は依存する。例えば、脱イオン水でのティーバッグの吸収容量は、超吸収性組成物1g当たり吸収される水が300g〜600gの範囲、或は1,000gまでにさえなることがあるが、体液の吸収は、実質的に少なくなる。何故なら体液は、溶解した塩を含み、そ

本発明の超吸収性重合体組成物は、米国特許第4,344,978号に記載されている如き種子の被覆、米国特許第4,664,816号に記載されている如き掘削用泥水のための損失循環添加物、及び当業者に明らかになるような種々の他の用途に用いることもできる。

次の実施例は本発明の方法及び組成物を例示するものであり、本発明を実施するのに当業者にとって役立つであろう。しかし、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

実施例1-吸収性粉末の製造

脱イオン(DI)水で完全に濡いである1ガロンガラスビンに、700gのアクリル酸及び77.8gの蒸留した β -アクリルオキシプロピオン酸(AOPA)及び1060.5gのDI水を仕込み、塩/水浴で5℃へ冷却した。この溶液を50%試薬級NaOH 725gを1ℓ添加ロートから攪拌しながら滴下することにより中和した。溶液の温度を35℃より低く維持した。添加が終わりに近付いた時、溶液にpHメーターを接続し、溶液のpHが8.0に達するまで付

加的NaOH溶液、約35gを滴下して添加した。この最終添加は、ゆっくり行なわれなければならなかった。何故ならアクリル酸ナトリウムの溶解が限界に近付き、幾らかの一時的な沈殿が層々形成されたからである。最終溶液は、36%の固形物を含んでいた。

単量体溶液の一部を、重合直前に架橋剤、開始剤及び表面活性化剤と一緒に次の配合に従って仕込んだ：

単量体溶液	700.0g
10% μ/μ ポリエチレングリコール (600M μ)ジメタクリレート	2.52g
10% μ/μ 過硫酸アンモニウム	1.26g
10% μ/μ ホルモボン(Formopon)(ロー ム・アンド・ハース社の商標名、 ホルムアルデヒド スルホキシル 酸ナトリウム)	0.45g
10% μ/μ トリトン(ローム・アンド・ ハース社の商標名)X-100	12.6g

全ての溶液をD-I水中に入れた。反応混合物を、

分な量で浅い皿に入れた。重合温度は80~175℃で変化した。薄いフィルム重合体は、通常最後には乾燥、即ち10%より低い水分へ乾燥された。仕上がり重合体は、20%より低い水含有量まで、もし重合条件がその水準にまだ達していなかったならば、乾燥された。乾燥条件は強制通風炉中、ゲルの厚さにより一晩中までの時間105℃であった。一度び20%以下になると、重合体はハンマーミルで粉末に粉砕するのに充分な固さになった。もし必要なら、粉砕された粉末を105℃で更に乾燥処理し、最終水含有量を2~7%の範囲内になるようにした。粉末を篩分け、50~40メッシュの粒径部分を分離した。

ガラス又はテフロン(E. I. デュボン・ド・ヌマーズ社の商標名)で裏打ちされた浅い皿に75ミルの厚さの液体層を与える量で入れた。皿を175℃に設定した炉中に入れ、数分間アルミニウム箔で覆い、重合を開始させた。然る後、箔を取り除き材料を30~45分間重合させた。得られた重合体は、水含有量が20% μ/μ より少なく、ミクロバルバライザー(Mikropulverizer)(バンタム社の商標名)ハンマーミルで粉末へ粉砕した。その粉末を2~7% μ/μ の最終水含有量へ乾燥し、乾燥した粉末をロトトップ(Rototop)(タイラー社の商標名)篩で篩分け、50~40メッシュ(300~420 μ)の粒径を有する部分を分離した。

実施例2~21及び比較例

本質的に実施例1の製造方法を用いて、AOP Aを含む超吸収性粉末の実施例2~17、他の第二親水性単量体を含む超吸収性粉末の実施例18~21及び、第二親水性単量体を除いた比較実施例1~5を、表Iに示した如く製造した。反応混合物を30~250ミルの厚さをもつ液体層を与えるのに充

実施例又は 比較例	第二親水性単量体 (重量%)	PEGDMA (重量%)	重合温度 (°C)	フィルム厚さ (ミル)
比較例1'	0	0.3	175	75
1'	10 AOPA	0.3	175	75
比較例2'	0	0.3	175	75
2'	9 AOPA	0.3	175	75
比較例3'	0	0.15	175	75
3'	5 AOPA	0.15	175	75
4'	10 AOPA	0.15	175	75
5'	20 AOPA	0.15	175	75
6'	20 AOPA	0.15	175	75
比較例4'	0	0.15	175	75
7'	2 AOPA	0.15	175	75
8'	5 AOPA	0.15	175	75
9'	10 AOPA	0.15	175	75
10'	20 AOPA	0.15	175	75
比較例5'	0	0.10	90	250
11'	5 AOPA	0.10	90	250
12'	5 AOPA	0.10	90	250
13'	10 AOPA	0.10	90	250
14'	10 AOPA	0.10	90	250
15'	14 AOPA	0.10	90	250
16'	20 AOPA	0.10	90	250
17'	20 AOPA	0.10	90	250
18'	5 MEA'	0.3	175	75
19'	5 MEA'	0.3	175	75
20'	4 MEA'	0.3	175	75
21'	5 PE-90'	0.3	175	75

・過硫酸アンモニウム 0.5%、ホルモポン 0.18%、トリトンX-100 0.5%
 ・過硫酸アンモニウム 0.05%、ホルモポン 0.018%、トリトンX-100 0.5%
 ・過硫酸アンモニウム 0.05%、ホルモポン 0.018%

・MEA=2-メトキシエチル アクリレート

・MEA=2-(2-メトキシエトキシ)エチル アクリレート

・PE-90=ポリエチレングリコール(分子重約90)モノメタクリレート(GCA ケミカル社)

0.2gの各粉末の試料を、デキスター社(Dexter Co.)から入手された紙で作られた2in四方のティーバッグ中に加熱封入した。ティーバッグを1.2重量%の塩を含む合成尿中に浸漬した。合成尿は、次の重量組成をもっていた:

脱イオン水	900
1塩基性磷酸カルシウム	0.309
磷酸カリウム	0.881
硫酸マグネシウム・7H ₂ O	0.477
硫酸カリウム	1.933
磷酸ナトリウム・12H ₂ O	1.244
塩化ナトリウム	4.441
塩化カリウム	3.161
アジ化ナトリウム	0.4
尿素	8.56

プルロニック(Pluronic)〔BASF

ウィオンドッチ社(Wyondotte Cop.)

のブロック共重合体表面活性化剤

の商標名)10R-B 0.1

脱イオン水 全体を1000にするまで

10分間浸漬した後、過剰の水を、バッグをペーパータオルの上に1分間横たえることによって除去した。バッグの重量を決定し、湿潤ティールバッグ織物の重量について補正した後、容量を計算した。保持能力を、同じバッグを更に1分間再浸漬させ、次に真空箱を用いて5分間0.5psiの圧力を適用することにより決定した。容量を上述の如く計算し、保持能力を与えると共に、10分容量に対する保持の比率は、圧力下での流体の損失に対する抵抗性の尺度を与える。

可溶性分率を、0.5gの粉末を200gの塩水の中に入れることにより決定した。溶液を30分間攪拌し、一晩放置し、最後に更に30分間攪拌した。混合物を、粗い紙を用いたブヒナー漏斗を通してろ過し、3.75gのエタノールを112.5gのろ液に添加した。得られた混合物を0.5N HClで滴定し、0.5N NaOHで逆滴定した。

比較例については、アクリル酸ナトリウムの重量(g)は、 $\text{HCl ml} \times 47$ に等しく、アクリル酸の重量は $(\text{NaOH ml} - \text{HCl ml}) \times 38$ に等しい。可溶

性分率は、二つの重量の合計 $+112.5/200 \times$ 最初の試料重量である。

表IIは本発明の超吸収性組成物の性能と、アクリル酸重合によって得られた比較材料とを例示している。多くの異なる重合条件が繰り返された。同様な可溶性分率の材料が比較されている。約5重量%の第二親水性単量体を単量体混合物中に含有させた場合、10分容量及び保持能力の両方に利点が見られることが分かる。第二親水性単量体が存在すると、圧力を加えた後、一層高い%の容量が屢々維持される。

実施例又は比較例	第二親水性単量体 (重量%)	ティールバッグ容量及び保持能力				可溶性分率 (%)
		10分容量(g/g)	保持(g/g)	保持/10分容量(%)	保持/10分容量(%)	
比較例1	0	34.2	32.8	96	96	38
1	10	43.7	41.8	96	96	38
比較例2	0	32.9	31.9	97	97	34
2	9	46.4	45.9	99	99	31
比較例3	0	41.9	38.0	91	91	29
3	5	41.8	40.7	97	97	33
4	10	53.8	52.9	98	98	24
5	20	48.9	48.0	98	98	30
6	20	49.5	50.2	101	101	30
比較例4	0	27.8	25.1	91	91	48
7	2	28.5	28.9	101	101	45
8	5	32.2	32.7	102	102	41
9	10	40.0	41.7	104	104	38
10	20	38.1	37.7	99	99	40
比較例5	0	50.0	44.1	88	88	20
11	5	54.5	52.4	96	96	24
12	5	55.7	50.7	91	91	24
13	10	57.5	51.5	90	90	18
14	10	56.4	55.6	99	99	24
15	14	56.8	55.4	98	98	18
16	20	59.36	53.1	90	90	22
17	20	58.2	56.3	97	97	25
18	5	55.0	48.4	88	88	15
19	5	48.4	42.1	87	87	30
20	4	51.0	49.0	96	96	25
21	5	59.0	42.0	71	71	12

比較例6及び7

1 l 樹脂容器に500gのアクリル酸ナトリウム水溶液(固形物36%、pH=8)を仕込んだ。次にその単量体溶液へ、0.16%のソルビタン モノラウレート(0.29g)及び0.15%ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(ポリエチレングリコールの分子量=800)(0.27g)を添加した。次に混合物を30分間攪拌を気泡として通すことによりスパージ(sparge)した。スパージの後、混合物を攪拌加圧下に置き、40℃に暖めた。過硫酸アンモニウム(0.038%、0.07gを5 mlの水中に溶解)及びホルムアルデヒド スルホキシル酸ナトリウム(0.013%、5 mlの水に0.02g溶解)を次に添加した。反応混合物の温度及び外観を目で見て調べた。反応の早期時点で相分離が観察された。反応混合物が最大温度に達した後、室温へゆっくり冷却させ、然る後、それを容器から取り出した。ヒドロゲルを小さな片に切断し、105℃で一晩乾燥した。それを次に粉碎し、篩分けて超吸収性粉末を得た。吸収容量及び保持能力及び可溶性分率を測定し、結果を表

目1に報告する。

実施例22~27及び比較例8及び9

比較例6及び7の製造方法及び評価を、実施例22~26及び比較例8及び9のものを調製するため繰り返した。但し単量体溶液は、表Ⅲに示した量で第二親水性単量体を含んでいた。

これらの実施例及び比較例は、相分離をなくす第二親水性単量体が生成物の性能を改良するのに対し、相分離をなくせないものは、生成物の性能に殆んど影響を与えないことを示している。

表Ⅲ

実施例又は 比較例	単量体組成物		ティンバグ容量及び保持能力			可溶性分率 (%)	相分離 ¹
	第二親水性単量体 (重量%)	PEGDMA (重量%)	10分容量 (g/g)	保持 (g/g)	保持/10分容量 (%)		
比較例6	なし	0.15	40.3	34.5	86	0.14	あり
比較例7	なし	0.05	42.3	37.8	89	0.25	あり
比較例8	NaMA ²	0.15	46.2	39.1	85	0.17	あり
比較例9	HEA ³	0.15	42.7	35.4	83	0.14	あり
実施例22	NaAOPA ²	0.15	52.7	49.6	94	0.24	なし
実施例23	NaAOPA	0.25	48.3	48.9	101	0.30	なし
実施例24	MEA ³	0.15	52.0	49.4	95	0.27	なし
実施例25	HEMA ⁴	0.15	49.5	44.5	90	0.16	なし
実施例26	PE-90 ⁵	0.05	53.4	47.0	88	0.14	なし

¹ 重合の早期段階中目で観察した

² AOPAのナトリウム塩

³ 2-メトキシエチル アクリレート

⁴ メタクリル酸ナトリウム

⁵ ヒドロキシエチル アクリレート

⁶ ヒドロキシエチル メタクリレート

⁷ ポリエチレングリコール(分子量約90)モノメタクリレート(GCA ケミカル)